

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 8/10, 8/04	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/19556 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02987 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1999 (17.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 44 983.6 30. September 1998 (30.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEBHARDT, Ulrich [DE/DE]; Zedernstrasse 18, D-91094 Langensendelbach (DE). WAIDHAS, Manfred [DE/DE]; Schnieglinger Strasse 285, D-90427 Nürnberg (DE). LIPINSKI, Matthias [DE/DE]; Danziger Strasse 20, D-91052 Erlangen (DE). LEUSCHNER, Rainer [DE/DE]; Lindenweg 17, D-91091 Grossenseebach (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: WITHDRAWAL OF REACTION WATER IN POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS (54) Bezeichnung: REAKTIONSWASSERAUSBRINGUNG BEI PEM-BRENNSTOFFZELLEN (57) Abstract <p>When withdrawing reaction water in polymer electrolyte membrane fuel cells, it is unnecessary to humidify the reaction gases or to increase the gas pressure if a hydrophobic layer is used on the cathode side. Said hydrophobic layer comprises a smaller pore size than the layer located on the anode side. The reaction water is then removed via the anode.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei PEM-Brennstoffzellen ist bei der Ausbringung des Reaktionswassers eine Befeuchtung der Reaktionsgase bzw. eine Erhöhung des Gasdruckes dann nicht erforderlich, wenn auf der Kathodenseite eine hydrophobe Schicht eingesetzt wird, die eine geringere Porengröße aufweist als die Schicht auf der Anodenseite; das Reaktionswasser wird dann über die Anode entfernt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidzhan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Reaktionswasserausbringung bei PEM-Brennstoffzellen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reaktionswasser-
ausbringung bei PEM-Brennstoffzellen sowie eine PEM-Brenn-
stoffzelle zur Durchführung dieses Verfahrens.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen entsteht - bei der elektro-
10 chemischen Umsetzung von Wasserstoff (H_2) mit Sauerstoff (O_2)
- Wasser (H_2O). Bei sogenannten PEM-Brennstoffzellen (PEM =
Polymer-Elektrolyt-Membran), bei denen eine Kationenaus-
tauschermembran als Elektrolyt dient, diffundieren die an
15 der Anode - durch Oxidation des Wasserstoffs - entstehenden
Protonen (H^+) durch die Membran und bilden an der Kathode mit
den dort entstehenden O^{2-} -Ionen Wasser. Dieses Reaktions-
wasser muß aus der Brennstoffzelle entfernt werden, um den
Wasserhaushalt nicht zu beeinflussen und konstant zu halten.

- 20 Zur Ausbringung des Reaktionswassers aus PEM-Brennstoffzellen
sind verschiedene Möglichkeiten bekannt:

- Ausbringen auf der Kathodenseite (flüssig):

Die Reaktionsgase werden bei Betriebstemperatur, beispiels-
weise ca. 60 bis 80°C, vollständig befeuchtet (Sättigungs-
25 konzentration). Das Reaktionswasser fällt dann in flüssiger
Form an und wird mit einem Gasüberschuß (Transportgas) aus
dem Kathoden-Gasraum abgeführt (siehe beispielsweise:
Proceedings of the 26th Intersoc. Energy Conversion Eng.
Conf., Boston MA, 4. bis 9. August 1991, Vol. 3, Seiten
30 630 bis 635; dieser Druckschrift ist auch der prinzipielle
Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle zu entnehmen). Bei Luft-
betrieb kann das Transportgas der Inertgasanteil Stickstoff
(N_2) sein. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß
die Befeuchtung der Reaktionsgase relativ aufwendig ist.

- 35 - Ausbringen auf der Kathodenseite (teilweise bzw. vollstän-
dig dampfförmig):

Die Reaktionsgase werden nicht oder nur zum Teil befeuch-

- tet, so daß das Reaktionswasser zumindest teilweise dampf-
förmig ausgebracht werden kann (siehe beispielsweise:
EP 0 567 499 B1). Ein derartiges Betriebskonzept stellt be-
stimmte Anforderungen an die Elektrolytmembran hinsichtlich
5 mechanischer Stabilität und Leitfähigkeit. Bei Systemen mit
höheren Betriebsdrücken ist es möglich, das Reaktionswasser
durch Expansionsstufen in die Dampfphase überzuführen und
aus der Brennstoffzelle zu entfernen. Eine derartige Vor-
gehensweise ist aber sehr aufwendig.
- 10 - Ausbringen auf der Anodenseite:
Die Betriebskonzepte, bei denen das Reaktionswasser anoden-
seitig ausgebracht wird, arbeiten mit einer Druckdifferenz
- der Reaktanten - zwischen Kathode und Anode (siehe bei-
spielsweise: US-PS 5 366 818). Dabei wird das Reaktions-
15 wasser mittels eines höheren Gasdruckes auf der Kathoden-
seite, beispielsweise Luft mit 4 bar gegenüber Wasserstoff
mit 2 bar, zur Anodenseite gedrückt und dort mit überschüs-
sigem Wasserstoff aus der Brennstoffzelle entfernt. Die
Einstellung eines höheren Druckes (auf der Kathodenseite)
20 ist aber sehr nachteilig, weil zum Komprimieren Energie
erforderlich ist, die von der Brennstoffzelle geliefert
werden muß.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Reaktionswasserausbringung
25 bei PEM-Brennstoffzellen - mit je einer an der Kathode und
der Anode angeordneten porösen Schicht - derart zu gestalten,
daß keine Befeuchtung der Reaktionsgase erforderlich ist und
auch keine höheren Gasdrücke benötigt werden.

30 Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß kathoden-
seitig eine hydrophobe Schicht eingesetzt wird, die eine
geringere Porengröße aufweist als die anodenseitige Schicht,
und daß das Reaktionswasser durch die Anode ausgebracht wird.

35 Die Erfindung besteht somit in einer Ausbringung des Reak-
tionswassers auf der Anodenseite mit dem Vorteil, daß eine
Gasbefeuchtung unterbleiben kann und kein erhöhter Druck

- erforderlich ist, und sieht dazu auf der Kathodenseite eine sogenannte Gasleitschicht vor. Diese Gasleitschicht ist gasdurchlässig, für flüssiges Wasser jedoch undurchlässig. Da im Betrieb der Brennstoffzelle - entsprechend der Last - stetig Wasser flüssig gebildet wird, erhöht sich der innere Druck in der Zelle auf der Kathodenseite und das Wasser wird durch die Elektrolytmembran zur Anode - und durch die Anode hindurch - gedrückt, von wo es mit einem überschüssigen Reaktanten-Gasstrom entfernt, d.h. aus der Brennstoffzelle transportiert wird. Eine Befeuchtung des Reaktionsgases auf der Anodenseite muß aber nicht grundsätzlich unterbleiben. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn das Wasser abtransportierende Reaktionsgas im Kreislauf geführt wird.
- 15 Das Konzept nach der Erfindung bietet folgende Vorteile:
1. Das Kathoden-Gas (Oxidationsmittel), nämlich Luft oder Sauerstoff, muß nicht befeuchtet werden, d.h. es kann der Brennstoffzelle trocken zugeführt werden, ohne daß die Elektrolytmembran ausgetrocknet und geschädigt wird.
 - 20 2. Das Anoden-Gas, nämlich Wasserstoff, muß ebenfalls nicht befeuchtet werden, da das gesamte Reaktionswasser zur Anode transportiert wird und dort für eine ausreichende Feuchte sorgt. Eine Austrocknung während des Betriebs kann deshalb nicht eintreten.
 - 25 3. Die sich bei der Regelung des Wasserhaushalts in PEM-Brennstoffzellen auf der Kathodenseite ergebenden Probleme werden bei dem Verfahren nach der Erfindung dadurch gelöst, daß die Wasserausbringung gezielt auf der Anodenseite erfolgt. Dies bedeutet, daß durch Wassertropfen in der porösen Gasleitschicht auf der Kathode keine Inertgaspolster (N_2) gebildet werden können, welche die Diffusion des Sauerstoffs zur Katalysatorschicht hemmen.
 - 30 4. Die wirksame Druckerhöhung wird durch eine interne Sperrschicht erreicht. Dies bedeutet, daß das System unabhängig von den Reaktionsgasdrücken funktioniert. Es ist kein Differenzdruck notwendig, der extern, beispielsweise über einen Luftverdichter, realisiert werden muß.
- 35

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung, d.h. eine Brennstoffzelle, weist - neben einer Anode, einer Kathode und einer Elektrolytmembran (zwischen
5 Anode und Kathode) - an der Anode und der Kathode je eine poröse elektronisch leitende Schicht auf, wobei die Schicht auf der Kathodenseite (Gasleitschicht) hydrophob ist und wenigstens an der Oberfläche eine geringere Porengröße aufweist als die Schicht auf der Anodenseite. Auf diese Weise
10 bildet die Gasleitschicht eine Barriere für flüssiges Wasser.

Die Gasleitschicht weist vorzugsweise in der an die Kathode grenzenden Oberfläche eine geringere Porengröße auf als die Schicht auf der Anodenseite. Eine derartige Ausführungsform
15 kann beispielsweise durch eine Gasleitschicht mit asymmetrischer Porenstruktur realisiert werden. Dies hat den Vorteil, daß der Antransport des Reaktionsgases an die Kathode relativ wenig behindert wird, was insbesondere bei Luftbetrieb wichtig ist.

20 Die Gasleitschicht kann in Form einer einheitlichen Schicht vorliegen, welche die spezifische Porengröße aufweist. Sie kann jedoch auch aus einer Schichtenfolge der Art bestehen, daß zwischen der in Brennstoffzellen üblicherweise vorhandenen elektronisch leitenden Schicht und der Kathode eine dünne
25 Barrierschicht angeordnet wird, d.h. eine Schicht mit der spezifischen Porengröße. Auch ein derartiger Aufbau hat - neben einer einfachen Realisierbarkeit - den Vorteil einer geringen Hemmung des Antransports des Reaktionsgases.

30 Die Gasleitschicht ist vorzugsweise eine Schicht aus einem Aerogel oder Xerogel aus Kohlenstoff. Derartige Schichten, die elektronisch leitend sind, lassen sich relativ einfach mit der erforderlichen spezifischen Porengröße herstellen,
35 um einen Wasserdurchtritt zu verhindern.

- Kohlenstoff-Aerogele bzw. -Xerogele sind an sich bekannt (siehe dazu beispielsweise: DE 195 23 382 A1); sie werden beispielsweise durch Pyrolyse von Aerogelen auf der Basis organischer Verbindungen hergestellt. Als Aerogele bzw.
- 5 Xerogele werden insbesondere solche auf der Basis von Resorcin und Formaldehyd (als Monomere) eingesetzt. Neben Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) können aber auch andere phenolische Verbindungen verwendet werden, beispielsweise Phenol selbst und die anderen Dihydroxybenzole, d.h. Brenz-
- 10 catechin und Hydrochinon, sowie Trihydroxybenzole, wie Pyrogallol und Phloroglucin, und ferner Bisphenol-A. Der phenolische Ring kann auch weitere Substituenten aufweisen, beispielsweise Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, wie -CH₂OH, und Carboxylgruppen, d.h. es können beispielsweise
- 15 Verbindungen wie Alkylphenole und Dihydroxybenzoesäuren eingesetzt werden. Anstelle der phenolischen Komponente können auch Verbindungen wie Melamin verwendet werden. Ferner kann der Formaldehyd durch andere Aldehyde ersetzt werden, beispielsweise durch Furfural (α -Furfurylaldehyd).
- 20
- Die Aerogel- bzw. Xerogelschicht weist vorteilhaft ein Stützgerüst auf. Auf diese Weise wird die mechanische Stabilität der relativ dünnen Schicht erhöht. Das Stützgerüst besteht bevorzugt - wenigstens teilweise - aus organischem Material.
- 25 Dafür kommen insbesondere Cellulose, Polyamide, Polyester und Phenolharze, insbesondere Novolake, in Frage. Das organische Material kann in Form von porösen Membranen sowie flexiblen Faservliesen und Fasergeweben vorliegen. Das Stützgerüst kann aber auch aus anorganischem Material bestehen, insbesondere
- 30 aus Kohlenstoff-, Aluminiumoxid-, Zirkondioxid- oder Siliziumdioxid-Fasern.

- Die Gasleitschicht kann beispielsweise aber auch aus einem Kohlepapier oder Kohlegewebe bestehen, dessen kathodenseitige
- 35 Oberfläche hydrophob ist, d.h. als Flüssigkeitsbarriere fungiert, und die spezifische Porengröße aufweist. Dazu kann in die Oberfläche beispielsweise ein feines Pulver aus Ruß, der

elektronisch leitend ist, und/oder Polytetrafluorethylen (PTFE) eingebracht werden.

Die poröse Schicht auf der Anodenseite kann ein üblicherweise
5 in PEM-Brennstoffzellen eingesetztes Kohlepapier oder Kohle-
gewebe sein. Diese Schicht, die ebenfalls hydrophob sein
kann, weist - ebenso wie die Gasleitschicht - im allgemeinen
eine Schichtdicke von 100 bis 300 µm auf. Grundsätzlich soll-
ten diese Schichten so dünn wie möglich sein, wobei aber eine
10 mechanische Handhabbarkeit gewährleistet sein muß.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch
näher erläutert werden.

15 Zur Herstellung einer Gasleitschicht werden 10 g einer
40 %igen Formaldehydlösung mit 7,3 g Resorcin vermischt, und
dazu werden 0,9 g einer 0,1 n Natriumcarbonatlösung sowie
20 g Wasser gegeben. Mit dieser Lösung wird eine Cellulose-
membran getränkt, die dann - nach dem Sandwichprinzip -
20 zwischen zwei planparallele Glasplatten gelegt und in einem
geschlossenen Behälter etwa 24 h bei Raumtemperatur unter
Luftausschluß gelagert wird. Dabei wird an den Glasplatten in
geeigneter Weise, beispielsweise mittels Federn, ein Anpreß-
druck von ca. 50 bar eingestellt. Nach einer weiteren Lage-
25 rung für etwa 24 h bei ca. 50°C geliert die Probe. Die Probe
läßt man dann etwa 24 h bei einer Temperatur von ca. 90°C
altern, anschließend wird die Porenflüssigkeit, d.h. das
Wasser, durch Aceton ersetzt. Dann wird die Probe bei einer
Temperatur von ca. 50°C unterkritisch getrocknet, wobei die
30 in den Poren enthaltene Flüssigkeit verdampft; dabei wird ein
Xerogel erhalten. Wird die Probe nach der Alterung in einem
Autoklaven mit Kohlendioxid überkritisch getrocknet, dann er-
hält man ein Aerogel. Nachfolgend wird die getrocknete Probe
bei ca. 1050°C in einer Argon-Atmosphäre, die 5 % Methan ent-
35 hält, pyrolysiert (Dauer: etwa 2 h).

Die auf diese Weise hergestellten Proben weisen bereits die erforderlichen hydrophoben Eigenschaften auf. Falls eine zusätzliche Hydrophobierung erwünscht oder erforderlich ist, kann dies beispielsweise mit einer PTFE-Lösung erfolgen, mit der die Proben getränkt werden.

Auf diese Weise werden mechanisch stabile hydrophobe Gasleitschichten in Form eines Kohlenstoff-Aerogel bzw. -Xerogel/Cellulosemembran-Verbundes erhalten. Die Oberfläche dieses Verbundes, dessen Porengröße $\leq 10 \mu\text{m}$ beträgt (Mindestgröße: ca. 500 nm), ist mit einer etwa 3 bis 4 μm dicken glatten Haut überzogen, die eine Porengröße $\leq 30 \text{ nm}$ aufweist (Auflösungsgrenze des zur Untersuchung eingesetzten Rasterelektronenmikroskops). Die Dicke des Überzuges, die im allgemeinen 1 bis 5 μm beträgt, läßt sich über den Anpreßdruck beim Gelieren einstellen; dieser Druck liegt etwa zwischen 20 und 100 mbar.

Eine Ausführungsform einer Brennstoffzelle (aktive Elektrodenfläche: 3 cm^2) zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung weist folgenden Aufbau auf. Zwischen einer Anodeneinheit und einer Kathodeneinheit ist eine handelsübliche Nafionmembran angeordnet. Die Anodeneinheit besteht aus einem Kohlepapier, das mit einem Platinkatalysator versehen ist. Die Kathodeneinheit besteht aus einer auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellten hydrophoben mikroporösen Aerogel- bzw. Xerogelschicht, auf die ein Platinkatalysator aufgebracht ist.

Diese Brennstoffzelle wurde als H_2/O_2 -Zelle mit trockenen Reaktionsgasen bei einer Temperatur von ca. 80°C betrieben. Kathodenseitig wurde die Zelle - entsprechend der Reinheit des verwendeten Sauerstoffes - periodisch gespült. Das Reaktionswasser wurde anodenseitig durch einen Wasserstoffstrom ($\lambda \geq 2$) ausgespült. Unter diesen Bedingungen konnte die Brennstoffzelle störungsfrei mit einer konstanten Last von

etwa 400 mA/cm² betrieben werden; die Zellspannung betrug dabei etwa 720 mV.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reaktionswasserausbringung bei PEM-Brennstoffzellen mit einer zwischen Anode und Kathode befindlichen Elektrolytmembran und je einer an der Kathode und der Anode angeordneten porösen Schicht, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß kathodenseitig eine hydrophobe Schicht eingesetzt wird, die eine geringere Porengröße aufweist als die anodenseitige Schicht, und daß das Reaktionswasser durch die Anode ausgebracht wird.
2. PEM-Brennstoffzelle zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einer Anode, einer Kathode, einer Elektrolytmembran zwischen Anode und Kathode sowie je einer an der Anode und der Kathode angeordneten porösen, elektronisch leitenden Schicht, wobei die Schicht auf der Kathodenseite hydrophob ist und wenigstens an der Oberfläche eine geringere Porengröße aufweist als die Schicht auf der Anodenseite.
3. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht auf der Kathodenseite in der an die Kathode grenzenden Oberfläche eine geringere Porengröße aufweist als die Schicht auf der Anodenseite.
4. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 2 oder 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht auf der Kathodenseite aus einem Aerogel oder Xerogel aus Kohlenstoff besteht.
5. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aerogel- bzw. Xerogelschicht ein Stützgerüst aufweist.
6. PEM-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 2 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht auf der Anodenseite aus porösem Kohlepapier besteht.